

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-194294

(43)Date of publication of application : 21.07.2005

(51)Int.Cl.

C11D 1/06  
C11D 3/04  
C11D 3/20  
C11D 3/26  
C11D 3/30  
C11D 17/08  
H01L 21/304

(21)Application number : 2003-434844

(71)Applicant : NEC ELECTRONICS CORP  
NEC CORP

(22)Date of filing : 26.12.2003

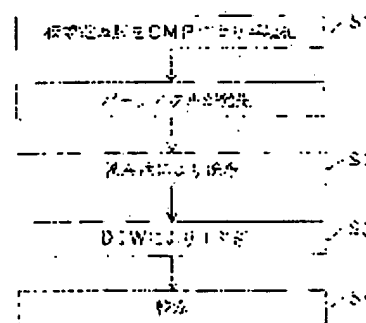
(72)Inventor : KASAMA YOSHIKO  
NAKAMURA AKINOBU  
KOITO TATSUYA

(54) CLEANING LIQUID AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cleaning liquid for cleaning a substrate in a production process of a semiconductor device and affording sufficient cleaning effects even when a low dielectric constant film containing carbon is used as an interlayer dielectric and to provide a method for producing the semiconductor device including a step of cleaning the substrate using the cleaning liquid.

SOLUTION: The cleaning liquid used for cleaning the substrate on the surface of which the low dielectric constant film (a low-K film) composed of SiOC is exposed comprises 0.01-0.5 mass% of a carboxylic acid



type anionic surfactant, 0.01-0.5 mass% of oxalic acid as a complexing agent and  $\leq 0.1$  mass% of an amine as an alkaline component. The balance is water and an inevitable impurity. The carboxylic acid type anionic surfactant is a polyoxyethylene alkyl ether carboxylic acid having a structure represented by chemical formula  $C_nH_{2n+1}-O-(CH_2CH_2O)_m-CH_2COOX$ .

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

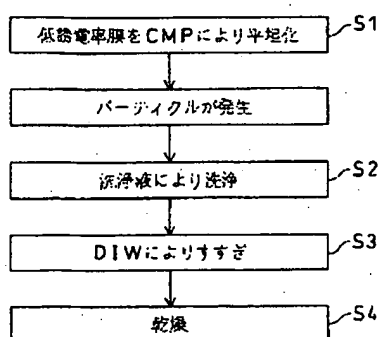
[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Drawing selection **Representative drawing** 

[Translation done.]

JP 2005-194294 A 2005.7.21

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-194294

(P2005-194294A)

(43) 公開日 平成17年7月21日(2005.7.21)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (番号)
C11D 1/06	C11D 1/06	4H003
C11D 3/04	C11D 3/04	
C11D 3/20	C11D 3/20	
C11D 3/26	C11D 3/26	
C11D 3/30	C11D 3/30	

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-434844 (P2003-434844)	(71) 出願人	302062931 NECエレクトロニクス株式会社 神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地
(22) 出願日	平成15年12月26日 (2003.12.26)	(71) 出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
		(74) 代理人	100090158 弁理士 藤巻 正彦
		(72) 発明者	笠間 恒子 神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地 NECエレクトロニクス株式会社内
		(72) 発明者	中村 彰信 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

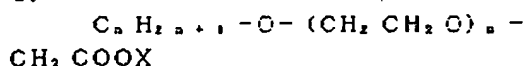
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗浄液及び半導体装置の製造方法

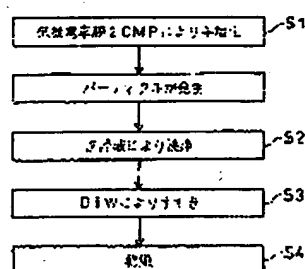
## (57) 【要約】

【課題】 半導体装置の製造工程において基板を洗浄する洗浄液であって、層間絶縁膜として炭素を含む低誘電率膜を使用した場合であっても十分な洗浄効果を得ることができる洗浄液、及びこの洗浄液を使用した基板洗浄工程を含む半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 SiOCからなる低誘電率膜(Low-K膜)が表面に露出した基板を洗浄する洗浄液に、0.01乃至0.5質量%のカルボン酸型アニオン界面活性剤、錯化剤として0.01乃至0.5質量%のシュウ酸、アルカリ成分として0.1質量%以下のアミンを含有させ、残部を水及び不可逆的不純物とする。カルボン酸型アニオン界面活性剤は下記化学式に示す構造を持つポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸とする。



【選択図】 図2



JP 2005-194294 A 2005.7.21

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-194294

(P2005-194294A)

(43) 公開日 平成17年7月21日(2005.7.21)

(51) Int. Cl.

F

テーマコード (参考)

4H003

C11D 1/06

C11D 1/06

C11D 3/04

C11D 3/04

C11D 3/20

C11D 3/20

C11D 3/26

C11D 3/26

C11D 3/30

C11D 3/30

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-434844 (P2003-434844)

(22) 出願日

平成15年12月26日 (2003.12.26)

(71) 出願人 302062931

NECエレクトロニクス株式会社

神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(74) 代理人 100090158

弁理士 齋藤 正彦

(72) 発明者 笠間 恒子

神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地

NECエレクトロニクス株式会社内

(72) 発明者 中村 彰信

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株

式会社内

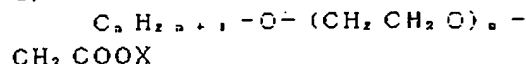
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗浄液及び半導体装置の製造方法

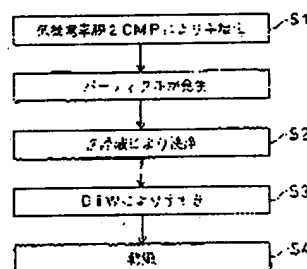
(57) 【要約】

【課題】 半導体装置の製造工程において基板を洗浄する洗浄液であって、層間絶縁膜として炭素を含む低誘電率膜を使用した場合であっても十分な洗浄効果を得ることができる洗浄液、及びこの洗浄液を使用した基板洗浄工程を含む半導体装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 SiOCからなる低誘電率膜(Low-K膜)が表面に露出した基板を洗浄する洗浄液に、0.01乃至0.5質量%のカルボン酸型アニオン界面活性剤、錯化剤として0.01乃至0.5質量%のシュウ酸、アルカリ成分として0.1質量%以下のアミンを含有させ、残部を水及び不可逆的不純物とする。カルボン酸型アニオン界面活性剤は下記化学式に示す構造を持つポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸とする。



【選択図】 図2



(2)

JP 2005-194294 A 2005.7.21

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

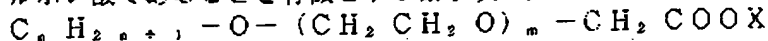
絶縁膜が表面に露出している半導体装置の基板を洗浄する洗浄液において、カルボン酸型アニオン界面活性剤：0.001乃至5質量%、錯化剤：0.005乃至5質量%、フッ化物：5質量%以下、アルカリ成分：30質量%以下を含有し、残部が水及び不可避的不純物からなることを特徴とする洗浄液。

## 【請求項 2】

前記絶縁膜が炭素を含むものであることを特徴とする請求項 1 に記載の洗浄液。

## 【請求項 3】

前記カルボン酸型アニオン界面活性剤が、 $n$ 及び $m$ を自然数とし、 $X$ を水素原子、金属原子又はアンモニウム基とすると、下記化学式で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の洗浄液。



## 【請求項 4】

前記 $n$ が8乃至18であり、前記 $m$ が2乃至12であることを特徴とする請求項 3 に記載の洗浄液。

## 【請求項 5】

前記錯化剤が、シュウ酸、酒石酸、マレイン酸、クエン酸、マロン酸及びコハク酸からなる群から選択された1種の酸若しくは2種以上の酸の混合物又はその塩であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか1項に記載の洗浄液。

## 【請求項 6】

前記アルカリ成分がアルカノールアミン、ヒドロキシルアミン、エチルアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム及び水酸化トリメチルニチルアンモニウムからなる群から選択された1種又は2種の成分であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか1項に記載の洗浄液。

## 【請求項 7】

前記カルボン酸型アニオン界面活性剤の含有量が0.01乃至0.5質量%、前記錯化剤の含有量が0.01乃至0.5質量%、前記フッ化物の含有量が0.1質量%以下、前記アルカリ成分の含有量が0.3質量%以下であり、 $\text{pH}$ が2乃至5であり、前記絶縁膜を平坦化することにより発生したパーティクルを除去するものであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか1項に記載の洗浄液。

## 【請求項 8】

前記錯化剤の含有量が0.3乃至5質量%、前記フッ化物の含有量が0.01乃至5質量%、前記アルカリ成分の含有量が0.01乃至20質量%であり、 $\text{pH}$ が4乃至10であり、前記絶縁膜に形成され底部にCuからなる部材が露出したビア内に残留したレジスト膜の残渣を除去するものであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか1項に記載の洗浄液。

## 【請求項 9】

前記カルボン酸型アニオン界面活性剤の含有量が0.05乃至0.5質量%、前記錯化剤の含有量が0.5乃至2質量%、前記フッ化物の含有量が0.5乃至1質量%、前記アルカリ成分の含有量が1乃至8質量%であり、 $\text{pH}$ が6.5乃至8.5であることを特徴とする請求項 8 に記載の洗浄液。

## 【請求項 10】

基板上に絶縁膜を成膜する工程と、カルボン酸型アニオン界面活性剤：0.001乃至5質量%、錯化剤：0.005乃至5質量%、フッ化物：5質量%以下、アルカリ成分：30質量%以下を含有し、残部が水及び不可避的不純物からなる洗浄液を使用して前記基板を洗浄する工程と、を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

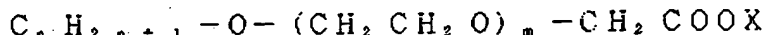
## 【請求項 11】

(3)

JP 2005-194294 A 2005.7.21

## 【請求項 12】

前記カルボン酸型アニオン界面活性剤が、 $n$ 及び $m$ を自然数とし、 $X$ を水素原子、金属原子又はアンモニウム基とすると、下記化学式で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸であることを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の半導体装置の製造方法。



## 【請求項 13】

前記 $n$ が 8 乃至 18 であり、前記 $m$ が 2 乃至 12 であることを特徴とする請求項 12 に記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 14】

前記錯化剤が、シュウ酸、酒石酸、マレイン酸、クエン酸、マロン酸及びコハク酸からなる群から選択された 1 種の酸若しくは 2 種以上の酸の混合物又はその塩であることを特徴とする請求項 10 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 15】

前記アルカリ成分がアルカノールアミン、ヒドロキシルアミン、エチルアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム及び水酸化トリメチルニチルアンモニウムからなる群から選択された 1 種又は 2 種の成分であることを特徴とする請求項 10 乃至 14 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 16】

前記基板を洗浄する工程の前に、前記絶縁膜を平坦化する工程を有し、前記基板を洗浄する工程は前記絶縁膜を平坦化する工程において発生したパーティクルを除去する工程であり、前記洗浄液は、前記カルボン酸型アニオン界面活性剤の含有量が 0.01 乃至 0.5 質量%、前記錯化剤の含有量が 0.01 乃至 0.5 質量%、前記フッ化物の含有量が 0.1 質量%以下、前記アルカリ成分の含有量が 0.3 質量%以下、 $\text{pH}$ が 2 乃至 5 であることを特徴とする請求項 10 乃至 15 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 17】

前記基板を洗浄する工程は、前記基板を前記洗浄液を使用して室温にて洗浄する工程と、前記基板を水によりリンスして前記基板の表面から前記洗浄液を除去する工程と、前記基板を乾燥する工程と、を有することを特徴とする請求項 16 に記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 18】

前記絶縁膜を成膜する工程の前に、前記基板上に  $\text{Cu}$  からなる部材を形成する工程を有し、前記絶縁膜を成膜する工程の後に、この絶縁膜上にレジスト膜を局部的に形成し、このレジスト膜をマスクとして前記絶縁膜をエッチングして選択的に除去して前記部材を露出させる工程と、前記レジスト膜をアッシングして除去する工程と、を有し、前記基板を洗浄する工程は、前記アッシングにより発生した残渣を除去する工程であり、前記洗浄液は、前記錯化剤の含有量が 0.3 乃至 5 質量%、前記フッ化物の含有量が 0.01 乃至 5 質量%、前記アルカリ成分の含有量が 0.01 乃至 20 質量%、 $\text{pH}$ が 4 乃至 10 であることを特徴とする請求項 10 乃至 15 のいずれか 1 項に記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 19】

前記洗浄液における前記カルボン酸型アニオン界面活性剤の含有量が 0.05 乃至 0.5 質量%、前記錯化剤の含有量が 0.5 乃至 2 質量%、前記フッ化物の含有量が 0.5 乃至 1 質量%、前記アルカリ成分の含有量が 1 乃至 8 質量%であり、 $\text{pH}$ が 6.5 乃至 8.5 であることを特徴とする請求項 18 に記載の半導体装置の製造方法。

## 【請求項 20】

前記基板を洗浄する工程は、前記基板を前記洗浄液を使用して室温乃至 50℃の温度にて洗浄する工程と、前記基板を水によりリンスして前記基板の表面から前記洗浄液を除去する工程と、前記基板を乾燥する工程と、を有することを特徴とする請求項 18 又は 19 に

(4)

JP 2005-194294 A 2005.7.21

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、半導体装置の製造工程において表面に低誘電率膜（Low-K膜）が露出された基板を洗浄する洗浄液及びこの洗浄液を使用する半導体装置の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

半導体装置の製造プロセスにおいては、各工程間において基板を洗浄する必要がある。特に、層間絶縁膜をCMP（Chemical Mechanical Polishing：化学的機械研磨）により平坦化した後には、CMPにより発生したパーティクルが層間絶縁膜に付着するため、基板を洗浄して、このパーティクルを除去する必要がある。また、レジスト膜をアッシングして除去した後には、残渣が層間絶縁膜及びビア底部のCuからなる配線に付着するため、基板を洗浄して、この残渣を除去する必要がある。

## 【0003】

このため、従来より、上述のような基板の洗浄に使用する洗浄液が開発されている（例えば、特許文献1参照）。特許文献1には、アニオン系又はカチオン系の界面活性剤及び錯化剤を含む洗浄液が開示されている。そして、この洗浄液において、界面活性剤にはスルホン酸型界面活性剤を使用し、錯化剤にはシュウ酸等のカルボン酸を使用することが開示されている。

## 【0004】

【特許文献1】特開2000-91277号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかしながら、上述の従来の技術には、以下に示すような問題点がある。近時、層間絶縁膜として、炭素を含む低誘電率膜（Low-K膜）、例えば、SiOC（カーボンドープドオキサイド）からなる低誘電率膜が使用されている。このような低誘電率膜は疎水性が極めて強く、従来の洗浄液を使用すると、現在の要求レベルに応えられる程度の洗浄効果が得られない。

## 【0006】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、半導体装置の製造工程において基板を洗浄する洗浄液であって、層間絶縁膜として炭素を含む低誘電率膜を使用した場合であっても十分な洗浄効果を得ることができる洗浄液、及びこの洗浄液を使用した基板洗浄工程を含む半導体装置の製造方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明に係る洗浄液は、絶縁膜が表面に露出している半導体装置の基板を洗浄する洗浄液において、カルボン酸型アニオン界面活性剤：0.001乃至5質量％、錯化剤：0.005乃至5質量％、フッ化物：5質量％以下、アルカリ成分：30質量％以下を含有し、残部が水及び不可避免的不純物からなることを特徴とする。

## 【0008】

本発明においては、洗浄液がカルボン酸型アニオン界面活性剤を0.001乃至5質量％含有している。カルボン酸は弱酸性であり弱く解離するため、強い疎水性である低誘電率膜（Low-K膜）の表面に吸着して低誘電率膜の表面を親水性に変えることができる。これにより、高い洗浄効果を得ることができる。また、カルボン酸型アニオン界面活性剤は水中で解離して負イオンとなるため、水に安定して溶存することができる。即ち、カルボン酸型アニオン界面活性剤は、洗浄液を疎水性に維持しながら、水中に溶存させることができる。また、錯化剤を0.005乃至5質量％含有することにより、金属汚染を効果的に除去することができる。



(5)

JP 2005-194294 A 2005.7.21

、金属原子又はアンモニウム基とすると、下記化学式で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸であってもよい。



【0010】

更に、前記錯化剤が、シュウ酸、酒石酸、マレイン酸、クエン酸、マロン酸及びコハク酸からなる群から選択された1種の酸若しくは2種以上の酸の混合物又はその塩であることが好ましい。これらの酸又はその塩は酸性領域において水に対する溶解度が高いため、洗浄液における錯化剤の含有量を増加させることができる。この結果、金属汚染に対する洗浄性が向上する。

【0011】

更にまた、前記洗浄液は、前記カルボン酸型アニオン界面活性剤の含有量が0.01乃至0.5質量%、前記錯化剤の含有量が0.01乃至0.5質量%、前記フッ化物の含有量が0.1質量%以下、前記アルカリ成分の含有量が0.3質量%以下であり、pHが2乃至5であり、前記絶縁膜を平坦化することにより発生したパーティクルを除去するものであることが好ましい。

【0012】

又は、前記洗浄液は、前記錯化剤の含有量が0.3乃至5質量%、前記フッ化物の含有量が0.01乃至5質量%、前記アルカリ成分の含有量が0.01乃至20質量%であり、pHが4乃至10であり、前記絶縁膜に形成され底部にCuからなる部材が露出したピア内に残留したレジスト膜の残渣を除去するものであることが好ましい。

【0013】

本発明に係る半導体装置の製造方法は、基板上に絶縁膜を成膜する工程と、カルボン酸型アニオン界面活性剤：0.001乃至5質量%、錯化剤：0.005乃至5質量%、フッ化物：5質量%以下、アルカリ成分：30質量%以下を含有し、残渣が水及び不可避免的不純物からなる洗浄液を使用して前記基板を洗浄する工程と、を有することを特徴とする。

【0014】

また、前記基板を洗浄する工程の前に、前記絶縁膜を平坦化する工程を有し、前記基板を洗浄する工程は前記絶縁膜を平坦化する工程において発生したパーティクルを除去する工程であり、前記洗浄液は、前記カルボン酸型アニオン界面活性剤の含有量が0.01乃至0.5質量%、前記錯化剤の含有量が0.01乃至0.5質量%、前記フッ化物の含有量が0.1質量%以下、前記アルカリ成分の含有量が0.3質量%以下、pHが2乃至5であることが好ましく、前記基板を洗浄する工程は、前記基板を前記洗浄液を使用して室温にて洗浄する工程と、前記基板を水によりリンスして前記基板の表面から前記洗浄液を除去する工程と、前記基板を乾燥する工程と、を有することがより好ましい。

【0015】

又は、前記絶縁膜を成膜する工程の前に、前記基板上にCuからなる部材を形成する工程を有し、前記絶縁膜を成膜する工程の後に、この絶縁膜上にレジスト膜を局部的に形成し、このレジスト膜をマスクとして前記絶縁膜をエッチングして選択的に除去して前記部材を露出させる工程と、前記レジスト膜をアッシングして除去する工程と、を有し、前記基板を洗浄する工程は、前記アッシングにより発生した残渣を除去する工程であり、前記洗浄液は、前記錯化剤の含有量が0.3乃至5質量%、前記フッ化物の含有量が0.01乃至5質量%、前記アルカリ成分の含有量が0.01乃至20質量%、pHが4乃至10であることが好ましく、前記洗浄液における前記カルボン酸型アニオン界面活性剤の含有量が0.05乃至0.5質量%、前記錯化剤の含有量が0.5乃至2質量%、前記フッ化物の含有量が0.5乃至1質量%、前記アルカリ成分の含有量が1乃至8質量%であり、pHが6.5乃至8.5であることがより好ましく、前記基板を洗浄する工程は、前記基板を前記洗浄液を使用して室温乃至50℃の温度にて洗浄する工程と、前記基板を水によ

(6)

JP 2005-194294 A 2005.7.21

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明によれば、洗浄液がカルボン酸型アニオン界面活性剤を含有するため、疎水性の低誘電率膜の表面を濡らす程度に疎水性であると共に、水に溶解できる程度に親水性であり、また、錯化剤を含有することにより、金属汚染を効果的に除去することができる。このため、半導体装置の層間絶縁膜として炭素を含む低誘電率膜を使用した場合であっても十分な洗浄効果を得ることができる。

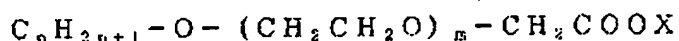
## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0017】

以下、本発明の実施形態について添付の図面を参照して具体的に説明する。先ず、本発明の第1の実施形態について説明する。本実施形態に係る洗浄液は、0.01乃至0.5質量%のカルボン酸型アニオン界面活性剤、0.01乃至0.5質量%の錯化剤、0.1質量%以下のアルカリ成分及び0.1質量%以下のフッ化物を含有し、残部が水及び不可避免的な不純物からなる。そして例えば、カルボン酸型アニオン界面活性剤は下記化学式1に示す構造を持つポリオキシエチレンアルキルエーテルカルボン酸であり、下記化学式1において、 $n$ は8乃至18、 $m$ は2乃至12である。

## 【0018】

## 【化1】



## 【0019】

また、錯化剤は、ジカルボン酸又はその塩であり、例えば、シュウ酸、酒石酸、マレイン酸、クエン酸、マロン酸若しくはコハク酸又はそれらの塩である。金属除去性は錯化剤の種類よりもその濃度及びpHに対する依存性が強く、濃度が高いほど金属不純物との反応速度が高く、より短時間で洗浄効果が得られる。上述の錯化剤のうち、シュウ酸、酒石酸若しくはマレイン酸又はこれらの混合物が好ましく、特にシュウ酸が効果、溶解性及び使い易さの点で優れている。更に、アルカリ成分は例えばアルカノールアミン又はモノエタノールアミンであり、その含有量は、洗浄液のpHを2乃至5とするために必要な量である。なお、アルカリ成分は、アルカノールアミン及びモノエタノールアミン以外のアミン、例えばヒドロキシアルミン及びエチルアミンを使用してもよく、アミン以外のアルカリ成分、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム及び水酸化トリメチルニチルアンモニウム等のアンモニウム塩等を使用してもよい。更にまた、フッ化物の含有量は例えば0質量%、即ち、無添加である。更にまた、洗浄液はpH2乃至pH4の酸性であることが好ましい。これにより、カルボン酸型アニオン界面活性剤が弱く解離するため、洗浄液を疎水性に維持することができる。

## 【0020】

本実施形態に係る洗浄液は、半導体装置の製造プロセスにおいて、SiOC（カーボンドープドオキシサイド）からなる低誘電率膜（Low-K膜）をCMPにより平坦化した後、低誘電率膜に付着したパーティクルを除去するために行う洗浄工程において、室温で 사용되는洗浄液である。なお、上述の低誘電率膜における水の接触角は40°以上であり、例えば40乃至50°である。

## 【0021】

本実施形態に係る洗浄液は、界面活性剤として0.01乃至0.5質量%のカルボン酸型アニオン界面活性剤を含有している。カルボン酸は弱く解離して弱酸性になるため、洗浄液をある程度疎水性にすることができる。このため、強い疎水性である低誘電率膜の表面に吸着し、この表面を濡らすことができる。この結果、洗浄液が低誘電率膜の表面に付着したパーティクルを除去することができる。これに対して、界面活性剤としてスルホン

(7)

JP 2005-194294 A 2005.7.21

となる。

#### 【0022】

また、過度に強い疎水性の界面活性剤を使用すると、この界面活性剤が水から分離してしまい、水に溶解しない。また、水によるすすぎが困難である。しかし、本実施形態においては、界面活性剤が水中で解離して負イオンとなるため、容易に水に溶解させることができる。このため、水中で安定して溶存すると共に、基板洗浄後に洗浄液を水によりすすぐことができ、容易に且つ速やかに基板から除去することができる。このため、洗浄液が残存して低誘電率膜及び配線等に損傷を与えることがない。

#### 【0023】

図1(a)及び(b)は低誘電率膜の表面における吸着状態を示す図であり、(a)は本実施形態のアニオン型界面活性剤を含む洗浄液を使用した場合を示し、(b)はノニオン型界面活性剤を含む洗浄液を使用した場合を示す。一般に、界面活性剤は、水に溶解させたときに解離するイオン型の界面活性剤と、解離しないノニオン型の界面活性剤に分類することができ、イオン型の界面活性剤は更に、疎水基がついている部分が負イオンになるアニオン型界面活性剤と正イオンになるカチオン型界面活性剤とに分類することができる。

#### 【0024】

図1(a)に示すように、低誘電率膜1の表面にパーティクル2が付着した基板を洗浄する際に、アニオン型界面活性剤を含む洗浄液3を使用すると、アニオン型界面活性剤の負イオン4が低誘電率膜1及びパーティクル2に速やかに吸着し、低誘電率膜1及びパーティクル2の表面が負に帯電する。この結果、低誘電率膜1の表面を、洗浄に適した親水性の状態にすることができる。また、同極性の電荷同士の反発効果により、低誘電率膜1から一旦離脱したパーティクル2が低誘電率膜1に再付着しにくい。このため、洗浄効果が高い。

#### 【0025】

これに対して、図1(b)に示すように、ノニオン型界面活性剤を含む洗浄液5を使用すると、界面活性剤6は低誘電率膜1及びパーティクル2に緩やかに吸着するが、吸着後も低誘電率膜1及びパーティクル2の表面電位は変わらないため、電荷の反発効果は得られない。このため、低誘電率膜1から一旦離脱したパーティクル2が低誘電率膜1に再付着する可能性が高い。この結果、洗浄効果が不十分なものとなる。

#### 【0026】

また、本実施形態に係る洗浄液は、錯化剤を0.01乃至0.5質量%含有している。これにより、キレート効果により金属汚染を効果的に除去することができる。特に、錯化剤としてシュウ酸を使用することにより、水に対する溶解度を上げることができ、結果的に洗浄効果を高めることができる。更に、本実施形態に係る洗浄液は、界面活性剤と錯化剤との相乗効果により、Cu配線の表面に防食性の吸着膜を形成するため、Cu配線に及ぼす損傷が少ない。即ち、防食性が優れている。更にまた、本実施形態に係る洗浄液は粘性が低い。例えば、50倍に濃縮したときの粘性は4.5cPである。更にまた、本実施形態に係る洗浄液は生分解性が高い。例えば、TOC(Total Organic Carbon:全有機炭素量)換算で、14日間で98%分解させることができる。このため、本実施形態に係る洗浄液は環境負荷が小さい。更にまた、本実施形態に係る洗浄液は泡立ち性が低く、扱いやすい。

#### 【0027】

次に、本発明の第2の実施形態について説明する。本実施形態に係る洗浄液は、カルボン酸型アニオン界面活性剤の含有量が0.001乃至5質量%、より好ましくは0.05乃至0.5質量%、錯化剤の含有量が0.3乃至5質量%、より好ましくは0.5乃至2質量%、フッ化物の含有量が0.01乃至5質量%、より好ましくは0.5乃至1%、アルカリ成分の含有量が0.01乃至2.0質量%、より好ましくは1乃至8質量%であり、

(8)

JP 2005-194294 A 2005.7.21

ボン酸であり、上記化学式1において、 $n$ は8乃至18、 $m$ は2乃至12である。また、錯化剤は、シュウ酸、酒石酸若しくはマレイン酸又はこれらの混合物であり、例えばシュウ酸である。更に、アルカリ成分は例えばアルカノールアミンであり、その含有量は、洗浄液のpHを4乃至10、より好ましくは6.5乃至8.5とするために必要な量である。更にまた、フッ化物は例えばフッ化水素(HF)である。

#### 【0028】

本実施形態に係る洗浄液は、半導体装置の製造プロセスにおいて、レジストパターンをアッシングした後の残渣を除去するために行う洗浄工程で使用される洗浄液である。即ち、基板上にCuからなる配線を形成し、この配線を覆うようにSiOC(カーボンドープドオキシド)からなる低誘電率膜(Low-k膜)を成膜し、この低誘電率膜上にレジスト膜を形成し、このレジスト膜をマスクとして低誘電率膜をエッチングして配線まで到達するビアを形成した後、レジスト膜をアッシングして除去した後に使用されるものである。

#### 【0029】

低誘電率膜の表面に付着したパーティクルと比較して、ビアの内面に付着したレジスト膜の残渣は、除去することがより困難である。このため、前述の第1の実施形態に係る洗浄液では、洗浄条件によっては洗浄効果が不十分となる場合がある。これに対して、本実施形態に係る洗浄液は各成分の含有量を最適化すると共にフッ化物を含有しているため、ビアの内面に露出した低誘電率膜及び配線の表面を薄く溶解することにより、残渣をビアの内面から浮かすことができる。この結果、残渣を効果的に除去することができる。また、洗浄液のpHを6.5乃至8.5とし、中性からアルカリ性にするにより、Cu配線に対する防食性が向上する。本実施形態における上記以外の効果は、前述の第1の実施形態と同様である。

#### 【0030】

前述の第1及び第2の実施形態においては、低誘電率膜に付着したパーティクルを除去するために最適な洗浄液として第1の実施形態に係る洗浄液を示し、ビア内に残留したアッシング残渣物を除去するために最適な洗浄液として第2の実施形態に係る洗浄液を示したが、本発明はこれに限定されない。即ち、0.001乃至5質量%のカルボン酸型アニオン界面活性剤、0.005乃至5質量%の錯化剤、5質量%以下のフッ化物、30質量%以下のアルカリ成分を含有し、残渣が水及び不可避免的な不純物からなる洗浄液であれば、上述の2つの目的に対して一定の効果を得ることができる。

#### 【0031】

以下、本実施形態の数値限定理由について説明する。

#### 【0032】

カルボン酸型アニオン界面活性剤の含有量：0.001乃至5質量%

界面活性剤の含有量が0.001質量%未満であると、洗浄液の洗浄効果が不足する。一方、界面活性剤の含有量を5質量%よりも高くしても、洗浄効果が飽和すると共に、洗浄後に基板表面から洗浄液を除去することが困難になる。従って、カルボン酸型アニオン界面活性剤の含有量は0.001乃至5質量%とする。より好適には、低誘電率膜に付着したパーティクルを除去する場合は0.01乃至0.5質量%であり、ビア内に残留したアッシング残渣物を除去する場合は0.05乃至0.5質量%である。

#### 【0033】

錯化剤の含有量：0.005乃至5質量%

錯化剤の含有量が0.005質量%未満であると、金属汚染に対する洗浄効果が不足する。一方、通常、錯化剤は酸であり、5質量%を超えて水に溶解させることは困難である。従って、錯化剤の含有量は0.005乃至5質量%とする。より好適には、低誘電率膜に付着したパーティクルを除去する場合は0.01乃至0.5質量%であり、ビア内に残留したアッシング残渣物を除去する場合は0.03乃至5質量%、より好ましくは0.5乃至

(9)

JP 2005-194294 A 2005.7.21

フッ化物の含有量：5質量％以下

フッ化物は低誘電率膜及び配線の表面を薄く除去して汚染物質を浮かせるため、特にアッシング残渣を除去する場合に有効な成分である。フッ化物の含有量が5質量％を超えるとその効果が飽和するため、フッ化物の含有量は5質量％以下とする。より具体的には、低誘電率膜に付着したパーティクルを除去する場合は、フッ化物の含有量は0.1質量％以下でよく、フッ化物を含有しなくてもよい。これに対して、ビア内のアッシング残渣を除去する場合は、フッ化物を0.01乃至5質量％の範囲で含有することが好ましく、0.5乃至1質量％の範囲で含有することがより好ましい。

## 【0035】

アルカリ成分：30質量％以下

アルカリ成分は洗浄液のpHを調整するために添加する成分である。アルカリ成分の含有量が30質量％を超えると、洗浄液が過度にアルカリ性となってしまう、洗浄効果が低下する。このため、アルカリ成分の含有量は30質量％以下とする。より好適には、低誘電率膜に付着したパーティクルを除去する場合は、洗浄液のpHを2乃至5とすることが好ましく、このためのアルカリ成分の含有量は0.1質量％以下である。即ち、アルカリ成分を添加していない洗浄液のpHは2乃至3程度であるため、洗浄液のpHを2乃至3として使用する場合は、特にアルカリ成分を添加する必要はない。しかし、洗浄液のpHを2乃至5の範囲で任意に調整したい場合は、0.1質量％以下のアルカリ成分を適宜添加する。なお、洗浄液のpHが5より高くなると、低誘電率膜に付着したパーティクルを除去する場合においては、粒子除去性及び防食性がやや低下する。また、ビア内に残留したアッシング残渣物を除去する場合は、洗浄液のpHを4乃至10とすることが好ましく、そのためのアルカリ成分の含有量は0.01乃至20質量％であり、より好ましくは、pHを6.5乃至8.5とし、アルカリ成分の含有量を1乃至8質量％とする。

## 【0036】

次に、本発明の第3の実施形態について説明する。本実施形態は、前述の第1の実施形態に係る洗浄液を使用する半導体装置の製造方法である。図2は本実施形態に係る半導体装置の製造方法を示すフローチャート図である。一般に、半導体装置を製造する際には、例えば直径が8インチのウェハ状の表面に、不純物拡散層、STI (Shallow Trench Isolation: 浅溝埋込分離) 領域等を形成した後、半導体基板の表面上にゲート絶縁膜及びゲート電極等を形成する。その後、この半導体基板上に層間絶縁膜と配線とを交互に形成して多層配線層を形成する。層間絶縁膜を形成する際には、SiOCからなる低誘電率膜 (Low-k膜) を成膜した後、CMP等により表面を平坦化し、その後、本実施形態の洗浄方法を適用して基板を洗浄する。

## 【0037】

以下、本実施形態の洗浄方法について詳述する。図2のステップS1に示すように、CMPにより低誘電率膜の表面を平坦化すると、研磨剤等に起因するパーティクルが発生し、半導体基板及び層間絶縁膜 (以下、総称して基板という) を汚染する。そこで、次に、ステップS2に示すように、前述の第1の実施形態に係る洗浄液を使用して基板を洗浄する。このとき、基板は1枚ずつブラシスクラブ法により例えば2分間洗浄する。これにより、基板からパーティクル及び金属汚染等の汚染が除去される。

## 【0038】

次に、ステップS3に示すように、純水、例えばDIW (Deionized Water: 脱イオン水) により、すすぎ (リンス) を例えば1分間行い、洗浄液を除去する。次に、ステップS4に示すように、基板をスピンさせて乾燥させる。これにより、基板を洗浄することができる。

## 【0039】

本実施形態においては、前述の第1の実施形態に係る洗浄液により、低誘電率膜をCMPにより平坦化した後の基板を洗浄することにより、CMPにより発生したパーティクル

(10)

JP 2005-194294 A 2005.7.21

## 【0040】

次に、本発明の第4の実施形態について説明する。本実施形態は、前述の第2の実施形態に係る洗浄液を使用する半導体装置の製造方法である。図3は本実施形態に係る半導体装置の製造方法を示すフローチャート図である。半導体基板上に配線及び層間絶縁膜を形成する際には、先ず、Cuからなる配線を形成し、その後、層間絶縁膜としてSiOCからなる低誘電率膜（Low-k膜）を成膜する。次に、この低誘電率膜上にレジスト膜を成膜し、このレジスト膜をパターンニングする。次に、このパターンニングされたレジスト膜をマスクとして低誘電率膜をエッチングして選択的に除去して、低誘電率膜に配線まで到達するビアを形成する。その後、レジスト膜をアッシングして除去する。このとき、このアッシングに伴って、レジスト膜のアッシング残渣が発生し、その一部はビアの内面に付着する。このため、アッシング後に、本実施形態の洗浄方法を適用して基板を洗浄する。 10

## 【0041】

以下、本実施形態の洗浄方法について詳述する。図3のステップS11に示すように、前述の如くレジスト膜をアッシングすると、レジスト膜のアッシング残渣が発生し、半導体基板、層間絶縁膜及びビアの内面を汚染する。そこで、次に、ステップS12に示すように、前述の第2の実施形態に係る洗浄液を使用して基板を洗浄する。このとき、基板は枚葉スピン法により例えば1分間洗浄する。これにより、基板から残渣及び金属汚染等の汚染が除去される。

## 【0042】

次に、ステップS13に示すように、純水、例えばDIWにより、すすぎ（リンス）を例えば30秒間行い、洗浄液を除去する。次に、ステップS14に示すように、基板をスピンさせて乾燥させる。これにより、基板を洗浄することができる。 20

## 【0043】

本実施形態においては、前述の第2の実施形態に係る洗浄液により、ビアを形成し、レジスト膜をアッシングした後の基板を洗浄することにより、アッシングにより発生した残渣を基板から効果的に除去することができる。本実施形態における効果は、前述の第2の実施形態と同様である。

## 【0044】

なお、前述の各実施形態においては、絶縁膜がSiOC膜等の炭素を含む絶縁膜である例を示した。本発明に係る洗浄液はこのような炭素を含む絶縁膜に好適に使用できるが、これに限定されず、SiOC膜以外の有機膜、及びSiN<sub>x</sub>等の炭素を含まない疎水性の絶縁膜にも適用が可能である。 30

## 【実施例1】

## 【0045】

以下、本発明の実施例の効果について、その特許請求の範囲から外れる比較例と比較して具体的に説明する。実施例1においては、前述の第3の実施形態の洗浄処理を行い、その効果を評価した。評価は、粒子（パーティクル）除去性、金属除去性及び防食性について行った。

## 【0046】

先ず、粒子除去性の評価方法について説明する。直径が8インチのウエハを複数枚用意し、これらのウエハの表面にSiOC膜を成膜した。次に、このウエハをCMPスラリー液に1分間浸漬し、その後自然乾燥させた。この結果、ウエハの表面にパーティクル（粒子）が2万乃至4万個程度付着した。次に、この汚染されたウエハを、ブラシ洗浄装置を使用して洗浄した。このとき、使用する洗浄液の組成をウエハ毎に異ならせた。なお、これらの洗浄液にはフッ化物は含有させていない。また、比較のために市販の洗浄液も使用した。先ず、ダブルブラシチャンバ内にウエハを装入し、洗浄液を1リットル/分の流量で供給しながら、ブラシ洗浄を2分間行った。次に、純水によりすすぎを1分間行い、ウエハを回転させて水を振り切るスピンドル機を1分間行った。そして、洗浄後のウエハ表面 40

(11)

JP 2005-194294 A 2005.7.21

2に示す。なお、表1に示す「POE」とはポリオキシエチレンを指し、例えば「POE (5)」とは、重合数、即ち、前記化学式1におけるmの値が5であるポリオキシエチレンを示す。また、「々」は上段の記載内容と同一であることを示す。

【0047】

次に、金属除去性の評価方法について説明する。直径が8インチのウェハを複数枚用意し、このウェハの表面を、Fe、Cu及びNiにより汚染した。その後、蛍光X線分析法により金属付着量を測定した。このとき、これらの金属の表面濃度が $1 \times 10^{-3}$ 乃至 $1 \times 10^{-4}$  原子/cm<sup>2</sup>となるようにした。次に、前述の粒子除去性の評価方法と同様な方法により、ウェハの表面を洗浄した。その後、再び蛍光X線分析法により金属付着量を測定し、この洗浄後の測定結果に基づいて金属除去性を評価した。この評価結果を表1に示す。また、表1に示す評価の基準を表2に示す。 10

【0048】

次に、防食性の評価方法について説明する。直径が8インチのウェハを複数枚用意し、このウェハ上に厚さが400nmのシリコン酸化膜を形成し、その上に厚さが約100nmのCuめっき膜を形成した。次に、このウェハを適当な大きさにカットし、カット片を洗浄液に1時間浸漬した。その後、洗浄液中に溶出したCu量を原子吸光分析法により測定した。そして、溶出したCu量からエッチング速度を算出し、洗浄液がCu膜に及ぼした損傷の程度を評価した。この評価結果を表1に示す。また、表1に示す評価の基準を表2に示す。なお、表2の「備考」の欄は洗浄液を使用する立場での評価であり、「好ましくない使用条件」とは、高い洗浄性が要求されない限られた場合にのみ使用可能な条件である。また、「MEA」はモノエタノールアミンを示す。 20

【0049】

(12)

JP 2005-194294 A 2005.7.21

【表1】

No.	洗浄液の組成 (質量%)					評価結果			
	界面活性剤		錯化剤		pH	粒子除去性	金属除去性	防食性	
	種類	含有量	種類	含有量					
実施例	1	POE(5)ラウリルエーテル酢酸	0.01	シュウ酸	0.1	(なし)	2	○	◎
"	2	"	0.1	"	"	(なし)	"	◎	◎
"	3	"	0.5	"	"	(なし)	"	◎	◎
"	4	POE(10)ラウリルエーテル酢酸	0.1	"	"	(なし)	"	◎	◎
"	5	POE(3)カプリルエーテル酢酸	0.1	"	"	(なし)	"	◎	◎
"	6	POE(12)ミリスチルエーテル酢酸	0.1	"	"	(なし)	"	○	◎
"	7	POE(18)ステアールエーテル酢酸	0.1	"	"	(なし)	"	○	◎
比較例	8	POE(10)ラウリルエーテル	0.1	"	"	(なし)	"	△	△
"	9	POE(6)ラウリルエーテル	0.1	"	"	(なし)	"	○	△
"	10	トリス(メチルペンチル)ホスホン酸	0.1	"	"	(なし)	"	△	△
"	11	ラウリル硫酸ナトリウム	0.1	"	"	(なし)	"	○	△
"	12	市販洗浄液 (ニカヒン含有) (組成は不明)						×	×
"	13	POE(5)ラウリルエーテル酢酸	0.1	(なし)		(なし)	3	◎	△
実施例	14	"	"	シュウ酸	0.01	(なし)	3	◎	○
"	15	"	"	シュウ酸	0.1	(なし)	2	◎	◎
"	16	"	"	シュウ酸	0.2	(なし)	2	◎	◎
"	17	"	"	酒石酸	0.1	(なし)	3	◎	◎
"	18	"	"	クエン酸	0.1	(なし)	"	◎	◎
"	19	"	"	リンゴ酸	0.1	(なし)	"	◎	◎
"	20	"	"	酒石酸	0.1	(なし)	"	◎	◎
"	21	"	"	EDTA	0.1	(なし)	"	◎	◎
"	22	"	"	リンゴ酸	0.1	(なし)	"	◎	◎
"	23	"	"	シュウ酸	0.1	(なし)	2	◎	◎
"	24	"	"	"	"	MEA	0.10	3	◎
"	25	"	"	"	"	MEA	0.22	5	○

【0050】

10

20

30

40



(13)

JP 2005-194294 A 2005.7.21

【表 2】

評価 結果	粒子除去性 粒子付着量 (個/ウエハ)	金属除去性 金属付着量 (原子/cm <sup>2</sup> )	防食性 エッチング速度 (nm/分)	備考
◎	100未満	$1 \times 10^{18}$ 未満	1未満	最適な使用条件
○	100以上500未満	$1 \times 10^{19}$ 以上 $1 \times 10^{21}$ 未満	1以上10未満	好ましい使用条件
△	500以上2000未満	$1 \times 10^{21}$ 以上 $1 \times 10^{22}$ 未満	10以上100未満	好ましくない使用条件
×	2000以上	$1 \times 10^{22}$ 以上	100以上	使用不可な条件

10

## 【0051】

表1に示すNo. 1乃至7及びNo. 14乃至25は本発明の実施例である。実施例No. 1乃至7及び実施例No. 14乃至25は本発明の範囲を満たしているため、粒子除去性、金属除去性及び防食性の評価結果がいずれも「◎」又は「○」であり、優れていた。これに対して、No. 8乃至No. 13は比較例である。比較例No. 8乃至No. 12は、界面活性剤がカルボン酸型アニオン界面活性剤ではないため、粒子除去性、金属除去性及び防食性の評価結果のうちいずれかが「△」又は「×」であり、劣っていた。なお、表1に示す実施例及び比較例においては、実施例No. 2の条件を基準条件として、実施例No. 1乃至No. 7及び比較例No. 8乃至No. 13は界面活性剤の種類及び含有量を異ならせた例であり、実施例No. 14乃至23は錯化剤の種類及び含有量を異ならせた例であり、実施例No. 24及びNo. 25はアルカリ成分を添加して洗浄液のpHを異ならせた例である。

20

## 【実施例2】

## 【0052】

実施例2においては、前述の第4の実施形態に示す洗浄処理を行い、その効果を評価した。評価は残渣除去性、防食性及び材料ダメージ性について行った。先ず、シリコンウエハ上に厚さが400nmのシリコン酸化膜を形成し、その上に厚さが約100nmのCuめっき膜を形成した。そしてその上に、SiCN膜、SiOC膜、SiO<sub>2</sub>膜を積層した。次に、このウエハ上にレジストマスクを成膜し、このレジストマスクに直径が0.13μmの開口部を形成した。そして、このレジストマスクをマスクとしてCF系のエッチングガスを使用してドライエッチングを行い、前述のSiCN膜、SiOC膜、SiO<sub>2</sub>膜からなる積層膜にビアを形成した。その後、酸素アッシングを行い、レジストマスクを除去した。これにより、評価用ウエハを作製した。

30

## 【0053】

上述の如く作製した評価用ウエハを、前述の第4の実施形態における洗浄方法により洗浄した。このとき、ウエハ間で洗浄液を異ならせた。先ず、洗浄液を所定の組成に調整し、30℃の温度まで加熱した。次に、ウエハをスピンさせながらウエハの中央部に洗浄液をかけ、枚葉剥離によりウエハを1分間洗浄した。次に、純水によりすすぎを30秒間行い、ウエハを回転させて水を振り切るスピン乾燥を20秒間行った。

40

## 【0054】

このようにして洗浄したウエハを複数のサンプルに切り分け、1つのサンプルの表面をSEM (Scanning Electron Microscope: 走査型電子顕微鏡) により観察し、ビアの側面及び底面におけるアッシング残渣の残存状態、ビアの底面に露出したCu膜の腐食状態、並びにSiO<sub>2</sub>膜及びSiOC膜の表面の状態を調査した。また、他のサンプルを使用して、Cu及びSiOCのエッチングレートを測定した。上述のSEM観察結果及びエッチングレート測定結果のうち、アッシング残渣の残存状態から残渣除去性を評価した。また、ビアの底面に露出したCu膜の腐食状態及びCuのエッチングレートから、防食性を評

(14)

JP 2005-194294 A 2005.7.21

準を表4.1乃至表4.3に示す。なお、表3に示す「RLM45」とはカルボン酸系アニオン型界面活性剤を示し、「スルホン酸」とはスルホン酸系アニオン型界面活性剤を示し、「ノニオン系」とはノニオン型界面活性剤を示し、「MEA」とはモノエタノールアミンを示し、「2-MAE」とは2-メチルアミノエタノールを示し、「1-APOL」とは1-アミノ-2-プロパノールを示す。なお、表3に示す成分以外の残部は水及び不可避免的不純物である。また、「々」は上段の記載内容と同一であることを示す。

【0055】

(15)

JP 2005-194294 A 2005.7.21

【表3】

No.	洗浄液の組成 (質量%)										評価結果			
	界面活性剤		錯化剤		アルカリ成分		フッ化物		pH	残渣除去性 ピア底 側面	防食性	材料ダメージ性 (SiO <sub>2</sub> /SiOC)		
	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量	種類	含有量						
実施例	31	RLM45	0.1	シウ酸	0.5	MEA	5	HF	1	7.5	◎	◎		
"	32	"	"	"	"	"	"	"	"	10	◎	◎		
比較例	33	"	"	"	"	"	"	HF	1	10	△	◎		
"	34	"	"	シウ酸	0.5	"	"	"	"	8	△	◎		
実施例	35	RLM45	0.1	"	"	"	"	"	"	2.5	◎	◎		
"	36	"	"	"	"	MEA	1	NH <sub>4</sub> F	1	7.5	◎	◎		
"	37	"	"	"	"	"	4	HF	0.1	9	◎	◎		
"	38	"	"	"	"	"	8	"	3	10	◎	◎		
"	39	"	"	"	"	"	0.5	NH <sub>4</sub> F	0.1	5	◎	◎		
"	40	"	"	"	0.1	"	0.3	"	1	8	◎	◎		
"	41	"	"	"	3	"	12	"	1	10	◎	◎		
"	42	"	"	クエン酸	0.5	"	5	HF	1	7.8	◎	◎		
"	43	"	0.01	シウ酸	0.5	"	4.5	"	"	7.6	◎	◎		
比較例	44	スルホン酸	0.1	"	"	"	5	"	"	7.5	◎	◎		
"	45	ニトリ系	0.1	"	"	"	5	"	"	7.5	◎	◎		
実施例	46	RLM45	0.1	"	"	"	5	"	"	7.5	◎	◎		
"	47	"	"	"	"	2-MAE	5	"	"	7.3	◎	◎		
"	47	"	"	"	"	1-APOL	5	"	"	7.3	◎	◎		

10

20

30

40

【0056】

(16)

JP 2005-194294 A 2005.7.21

【表 4. 1】

評価結果	残渣除去性
◎	残存が全く認められなかった
○	残存が殆ど認められなかった
△	残存量が少なかった
×	残存量が多かった

【0057】

【表 4. 2】

10

評価結果	防食性
◎	銅膜の腐食が全く認められなかった
○	銅膜の腐食が僅かに認められた
△	銅膜の腐食が認められた
×	銅膜の腐食が顕著であった

【0058】

【表 4. 3】

20

評価結果	材料ダメージ性
◎	ダメージが全く認められなかった
○	ダメージが僅かに認められた
△	ダメージが認められた
×	ダメージが顕著であった

【0059】

表3に示すNo. 31、No. 32、No. 35乃至No. 43、No. 46及びNo. 47は本発明の実施例である。実施例No. 31、No. 32、No. 35乃至No. 43、No. 46及びNo. 47は本発明の範囲を満たしているため、残渣除去性、防食性及び材料ダメージ性の評価結果がいずれも「◎」又は「○」であり、優れていた。これに対して、No. 33、No. 34、No. 44及びNo. 45は比較例である。比較例No. 33は錯化剤を含有していないため、ビア底の残渣除去性が劣っていた。比較例No. 34は界面活性剤を含有していないため、全体的に洗浄性能が劣り、特に防食性が劣っていた。比較例No. 44は界面活性剤がスルホン酸であるため、ビア側面の残渣除去性が劣っていた。比較例No. 45は界面活性剤がノニオン系であるため、ビア側面の残渣除去性が劣っていた。

30

【産業上の利用可能性】

【0060】

本発明は、半導体装置の洗浄に好適に使用することができ、特に、低誘電率膜が表面に露出した基板の洗浄に好適に利用することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】(a)及び(b)は低誘電率膜の表面における吸着状態を示す図であり、(a)は本実施形態のアニオン型界面活性剤を含む洗浄液を使用した場合を示し、(b)はノニオン型界面活性剤を含む洗浄液を使用した場合を示す。

【図2】本発明の第3の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示すフローチャート図である。

(17)

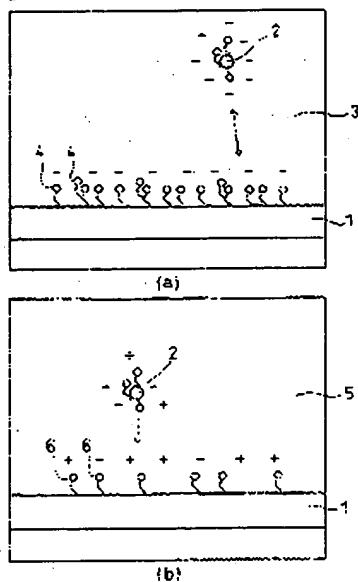
JP 2005-194294 A 2005.7.21

## 【符号の説明】

【0062】

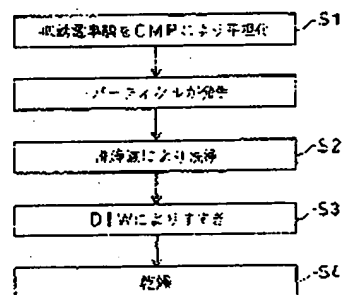
- 1 ; 低誘電率膜
- 2 ; パーティクル
- 3 ; アニオン型界面活性剤を含む洗浄液
- 4 ; 負イオン
- 5 ; ノニオン型界面活性剤を含む洗浄液
- 6 ; 界面活性剤

【図1】

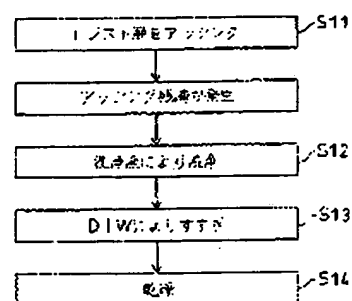


- 1 ; 低誘電率膜    2 ; パーティクル
- 3 ; アニオン型界面活性剤を含む洗浄液    4 ; 負イオン
- 5 ; ノニオン型界面活性剤を含む洗浄液    6 ; 界面活性剤

【図2】



【図3】



(18)

JP 2005-194294 A 2005.7.21

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 1 1 D 17/08

C 1 1 D 17/08

H 0 1 L 21/304

H 0 1 L 21/304 6 4 7 B

(72)発明者 小糸 達也

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

Fターム(参考) 4H003 AB05 BA12 DA15 EA05 EB07 EB08 EB13 EB14 EB19 FA15

FA21 FA28